◎公開特許公報(A) 平4-13615

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成4年(1992)1月17日

7/46 91/06 A 61 K 08 L 11 B 9/00 4 4 1 LSJ

9051-4C 6770-4 J 2115—4H

請求項の数 3 (全9頁) 審査請求 未請求

60発明の名称

有香樹脂組成物の製造法

頭 平2-116363 ②特

Z

顧 平2(1990)5月2日 忽出

松 B 者 79発 明

宏 昌 尚 男 兵庫県加古川市加古川町中津149番地の38

明 者 北 四発

大阪府大阪市阿倍野区播磨町3丁目1-6-205

株式会社孔官堂 る。 願 弁理士 安藤 順一 の代 理 人

大阪府大阪市福島区海老江2丁目8番32号 外1名

明

1. 発明の名称

有香樹脂組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

1.見掛け比重が 0. 3 g/ml以下の微粉体 1 0 0 部 に香料100~300部および香料安定化剤0. 5~15部を含没させた粉末と軟化点が40~1 40℃であるエステル系ワックス40~400部 とを50~170℃で混練してペレット化し、該 ペレットについて液体ブリードが室温で起ってい ないことを確認したのち、当該ペレットをポリオ レフィン系樹脂に2~40重量%添加して混練成 型することを特徴とする有香樹脂組成物の製造法。 2. 香料安定化剤が香料の熱安定化剤、酸化変質防 ・止剤、光劣化防止剤、ブリード防止剤および異性 化防止剤よりなる群からえらばれた少くとも一つ の物質である請求項Ⅰ記載の有香樹脂組成物の製 造法。

3.軟化点が40~140℃であるエステル系ワッ クスが高級脂肪酸エステル、高級アルコールエス

テル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン ・(メタ)アクリレート共重合体および動植物油 脂よりなる群からえらばれた少くとも一つの物質 である請求項1記載の有香樹脂組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は有香樹脂組成物の製造法に関するもの であって、本発明によって製造された樹脂組成分 は有効成分の香臭を長期にわたって発散しつづけ るという優れた性能を有している。

本発明によって製造された樹脂組成物は家庭用 芳香剤、芳香殺虫剤、芳香プラスチックス成型品、 芳香フィルム、芳香ヘルメット、芳香スポーツ用 品、芳香自動車用品、芳香カード、芳香チケット、 芳香造花、臭気マスキング剤、その他の日用品と して広く利用されるものである。

〔従来の技術〕

有香樹脂組成物の製品に関して、古くから良く 知られている技術には、スポンジ、ゲル等に香料 液をしみ込ませたものとか、チューインガムのご

とく天然樹脂に芳香剤を加えて練り合わせたもの があった。

近年に到り、シクロデキストリンに包接させた 香料を塗布用の粘着基材に加えて用いる方法(特 開昭58-185372号)、香料を含浸させた無機多孔 体を含むエマルジョンを配合したインキ(特開昭 58-162677号)、シリカゲルに香料を含浸したフィラーを加えたインキ(特開昭59-145298号)等 が開発されている。

さらに、無機粉体に香料を含浸させてポリオレフィンに混練して延伸したフィルム(特開昭62-227932号)や香料とエチレン・酢酸ビニル共重合体とを主体とする樹脂組成物(特開昭53-98352号、特開昭63-6099号および特開平2-51593号)も知られている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、前掲の公知方法乃至公知製品は 商品としての香気の保持ならびに香調の良さに関 してはいまだ不充分であり、これらを機能性商品 として扱う場合にはいまだ期待に反することが多

ができる非常に性質の安定した有香樹脂組成物が 得られることを見出したのである。

ここにいう香料安定化剤とは香料の熱安定化剤、 成変質防止剤、光劣化防止剤、ブリード防止剤お よび異性化防止剤よりなる群からえらばれた少な くとも一つの物質であり、また軟化点が40~1 40℃であるエステル系ワックスとは高級脂肪酸 エステル、高級アルコールエステル、エチレン・ 酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリ レート共重合体および動植物油脂よりなる群から えらばれた少なくとも一つの物質である。

以下、本発明の構成を作用とともに詳述することにしよう。

まず、本発明における見掛け比重が 0. 3 g/ml 以下である微粉体とは、軽塵な比表面積ならびに 吸油性の大きな粉末のことであって、液体を吸着 し易く香料の含浸性能の高い粉末である。代表的 なものを示すとベントナイト、有機ベントナイト、 アスペスト、ケイソウ土、焼成ケイソウ土、シラ スパルーン、パーライト、セリサイト、タルク、 かった。

本発明は、香気の保持ならびに香調の良さに関 して満足でき、とくに有効成分の香臭を長期にわ たって発散しつづけることができる有香樹脂組成 物を提供することを技術的課題とするものである。 〔課題を解決するための手段と作用〕

本発明者らは前記技術的課題を達成するために 新しい有香樹脂組成物の製造法について系統的且 つ詳細な研究を行ってきたものであるが、今般、 遂に、刮目すべき本発明を完成したのである。

すなわち、本発明者らは、見掛け比重が 0.3 g/ml以下の微粉体 1 0 0 部に香料 1 0 0 ~ 3 0 0 部および香料安定化剤 0.5~15 部を含浸させた粉末と軟化点が 4 0~140℃であるエステル系ワックス 4 0~400部とを 5 0~170℃で混練してペレット化し、抜ペレットについてで、強リードが室温で起っていないことを確認したのち、当該ペレットをポリオレフィン系樹脂に 2~40重量%添加して混練成型するときには、有効成分の香臭を長期にわたって発散しつづけること

ホワイトカーボン、エアロジルシリカ、エアロジ ルアルミナ。エアロジルチタニア。酸化チタン, 亜鉛華、軽質炭酸カルシウム、軽質(塩基性)炭 酸マグネシウム,カオリン,ゼオライト,軽質ケ イ酸アルミニウム、軽質ケイ酸カルシウム、アル ミノケイ酸マグネシウム,軽質次炭酸ビスマス, 軽質水酸化アルミニウム、軽質酸化鉄、軽質シュ ウ酸セリウム、軽質酸化ジルコニウム、軽質ケイ 酸ジルコニウム、軽質リン酸ジルコニウム、軽質 リン酸ケイ酸ジルコニウム,焼成ヒル石,チャン ネルブラック,アセチレンブラック,オイルファ ーネスブラック、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛、人造石 墨。粉末活性炭、石松子(基準粉体), ふすま, パルプ粉、竹粉、木粉、キビガラ粉、ほだ木粉、 桐粉。パルサ粉。草粉、ポリエチレン粉。ポリブ ロビレン粉、ポリ塩化ビニル粉、ポリフッ化ビニ リデン粉。ナイロン粉、ポリウレタン粉、フェノ ール樹脂粉、尿素樹脂粉、ポリスチレン粉、発泡 プラスチック粉、重油灰粉、セルローズ粉、デン 粉加工品粉、パン粉、穀粉および海草粉等である。 そして、工業的にとくに重要なものはケイソウ 土、焼成ケイソウ土、シラスパルーン、パーライト、エアロジルシリカ、エアロジルアルミナ、ホワイトカーボン、軽質りん酸ケイ酸ジルコニウム、木粉、竹粉、尿素樹脂粉等の単独もしくは二種以上の混合物の見掛け比重が0.01~0.3g/mlである乾燥微粉 体である。

本発明における香料として好ましいものは液体香料である。一般に用いられる液体香料の代表の化表に用いられる液体香料のパンカート 10~30%、ベースノート(ラストに分かったが、これらは別々にあるが、これらは一下のような配合になってかずきる。もっともには一下であるには合成香料をそのまま用いプルノートで場合になっていずシンプルノートで場合になっていずシンプルノートの場合になっていずるというの香料を液化させるために必要量の溶剤を添加していてもよい。

香料安定化剤は本発明における操作を通じて香料の変質とか香調のバランスをくずさない目的で

光」「ブ」「異」、ペンソフェノン誘導体「光」「ブ」「異」、ペンソトリアソール誘導体「光」「ブ」「異」、ヒンダードアミン系化合物「光」、炭酸ジエステル「ブ」「異」、ジアルキルチオ尿素「熱」「酸」、ペンズチアソール誘導体「酸」「光」、2 ージヒドロキノリン誘導体「酸」「光」、2 ージヒルペンジルルにフェノール「酸」「光」、フェニルフェノール「酸」、(イソ)アスコルピン酸「かントロール」ででは、カートコフェノール「酸」、グアヤレチック酸「酸」、次食脂酸エステル「酸」「ブ」、ポリフェノール「酸」「光」「異」およびロジン「酸」「ブ」「異」等である。

本発明における軟化点が40~140℃である エステル系ワックスとは高級脂肪酸エステル、高 級アルコールエステル、エチレン・酢酸ビニル共 重合体、エチレン・(メタ) アクリレート共重合 体および動植物油脂の中から選択される。これら の代表的なもの(融点、凝固点または軟化点の大 **透加剤として使用されるものであり、熱安定化剤** (以下「熱」と略称する)、酸化防止剤(以下) 「酸」と略称する)、光劣化防止剤(以下「光」 と略称する)、ブリード防止剤(以下「ブ」と略 称する) および異性化防止剤(以下「異」と略称 する)の中から選択される。添加剤の中にはこれ らのうち一つの役割をするものと二つ以上の役割 をするものとがある。次にその代表的なものを示 すがそれらの役割については化合物名の次に「 熱」のごとく付記して表わした。フタル酸エステ ル類「熱」「光」、トリクレシルホスフェート 「熱」「酸」、トリクレシルホスファイト「酸」 「ブ」「異」、アジピン酸ジアルキル「ブ」、セ バチン酸ジアルキル「ブ」、アセチルクエン酸ト リアルキル「光」「ブ」、マレイン酸ジエステル 「酸」、有機スズ系化合物「熱」「光」、脂肪酸 鉛「熱」「ブ」、ジアルキル化クレゾール「酸」 「異」、アルキル化ヒドロキシアニゾール「酸」。 トリアルキル化フェノール「酸」、ビスフェノー ル系化合物「酸」「異」、サリチル酸誘導体「

体の値をmp. として示す)を示すと、パラゴム 種子油 (mp. 26℃), ライスワックス (mp. 70~80℃), カシュー実油 (mp. 28~3 0℃), カポツク油 (mp. 20℃), カカオ脂 (mp. 32~39°C), 12-ヒドロキシステ アリン酸エステル (mp. 50~60℃), パー ム油 (mp. 27~50℃), パーム核油 (mp. 25~30℃), 木口ウ (mp. 32~36℃), ヤシ油 (mp. 20~28℃), 牛脂 (mp. 3 5~50℃), 豚脂 (m.p. 28~48℃), 馬 脂 (mp. 29~50℃), 羊脂等 (mp. 44 ~55℃), 鯨ロウ (mp. 42~52℃), 蜜 ロウ (mp. 63~66℃), カルナウバロウ (mp. 78~86℃), カンデリラロウ (mp. 6 4 ~ 8 0 °C), セラツクロウ (mp. 7 2 ~ 7 8℃), パームロウ (mp. 85~86℃), モ ンタンロウ (mp. 60~105℃), 羊毛脂 (mp. 3 l~4 3℃), 魚油硬化油 (mp. 4 0~60°C), 鯨油硬化油 (mp. 40~60 で), 大豆油硬化油 (mp. 60℃以上), ヌカ

油硬化油 (mp. 28~30℃), パーム油硬化 油 (m p. 5 l~5 6℃). ホホバ油硬化油 (m p. 65~80℃), ヒマシ油硬化油 (mp. 7 0~90℃), ナタネ油硬化油 (mp. 57~6 0°C), ヒウチ硬化ロウ (mp. 50~60°C), 還元ラノリン(mp.35~55℃), パルミチ ン酸オクチル(m p. 2 2. 5 ℃),パルミチン 酸ドデシル (mp. 41℃), ステアリン酸ブチ ル (m p. 27. 5℃) , モノミリスチン (m p. 5 0 ~ 7 0 ℃)、モノステアリン(m p. 7 4. 4 °C) 。 酢酸オクタデシル (mp. 30~33 ℃), 油脂系ワックス (たとえば、イトウワック スE.花王ワックス85-P.カスターワックス. シンクロワックス、クチーナCP、ロキシオール G:いずれも商品名)。 エチレン・酢酸ビニル共 重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体変性樹脂、 エチレン・アクリレート共重合体。エチレン・メ タアクリレート共重合体、エチレン・アクリレー ト・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メタアクリ レート・酢酸ビニル共重合体等であり、またこれ

らの単独もしくは二種以上の混合物である。

次に、本発明において液体ブリードが室温で起っていないことを確認する技術的意義を説明しよう。

一般に、プラスチックスの商品価値に関係する 性質として可塑剤等の移行性(マイグレーショ ン)と浸出性(ブリーディングおよびブルーミン グ)とがある。これらは多分に外観的あるいは感 覚的な評価用語であって、規格試験法(例えば A STMまたはISO)が制定されようとしてはい るが、現在のところこれを的確に測定する方法が ない。しかし、後述する英国規格BS 2571 - 1955には塩化ビニル樹脂の押出コンパウン ド、同じくBS 1763, 2739-1956 には塩化ビニル樹脂シートについてのブリーディ ングが規定されているのでこれらを準用すること ができる。またブルーミングは液体よりもむしろ 固体の浸出性を取扱った場合によく云われる言葉 でいわゆるゴム等の表面に「白い粉が吹く」とい う表現に対応した用語である。

本発明者らが用いている「液体ブリードが起る」ということは、英国規格のブリーディングテストよりもさらに鋭敏なブリード現象の存否を判定しようとするものであって、これは次のいずれかの試験法で行われる。

- (イ)ペレットもしくは成型品を数枚~十数枚の遮紙を重ねた中間に挿入し、遮紙の上から5 Kg/cd以下の荷重をかけて室温で約1時間放置した後、ペレットもしくは成型品をとり出して重量の減少率を測定し、減少率が1 公以下であれば液体ブリードが実質的に起っていないと判定する。
- (ハ) 英国規格 B S 2 5 7 1 1 9 5 5 および同じく B S 1 7 6 3 , 2 7 3 9 1 9 5 6 に準ずる方法もある。これは 5 1 × 5 1 mmの板状成型品の試験片を 7 6 × 7 6 mmの透明軟質塩化ビニルシート

(ポリ塩化ビニル100部、ジオクチルフタレート66、6部、ステアリン酸塩1、5部、ステアリン酸塩1、5部、ステアリン酸塩1、5部、ステアリン酸カドミウム1、5部を加熱コンパウント化したもの)の上におき、さらに濾紙を重ねたのち2枚のガラス板にはさみ込んで室温を重ねたのち2枚のガラス板にはさみ込んで室温を調べると共に、この方法で板状成型品の試験前後の重量を測定して、減少率が2%以下であれば液体ブリードが実質的に起っていないと判定する。

上記判定を行なわずに、液体ブリードが室温で起っているペレットを次のポリカリフィン系樹脂に添加型すると成型品の外観、香気、触感が悪くなりその商品価値が著しく状態で表しため本発明においてはペレット状態で素したのである。しかしながら次に示す範囲の使用量がまず映められたのである。しかしながら次に示す範囲の使力リードない。ペレットについて液体ブリードない。とをまず確認した後、ないことをまず確認した後にで起っていないことをまず確認した後にがよりオレフィン系樹脂に添加することは危

険である。それで同種の原料を用いて同様な操作によって作られたペレットでも、予め液体ブリードが室温で起っていないことが確認されたものでなければ次の工程に移さないようにする。

見掛け比重が0.3g/ml以下の軽速な微粉体が本 発明の場合に必要で、0.3g/ml以上の重質の粉体 では液体ブリードが観察されるようになり後の工 程における各操作が面倒になる。

本発明においては微粉体量100部を基準として示すと香料は100~300部(100部以下では香気が少な過ぎて不経済であり、また300部以上では工程上において液体ブリードを起す)使用され、軟化点が40~140℃(40℃以上では液体ブリードを起す傾向がある。)であるエステル系ワックス40~400部以上ではポリオレフィン系樹脂との相溶が容易でなくなる)、とくに好ましくは50~350部が使用される。

次にこれらは50~170℃において混練しべ

レン(mp. $120\sim170$ °C)、ポリスチレン(mp. $70\sim120$ °C)、スチレン共重合体(mp. $60\sim130$ °C)、変性ポリオレフィン(mp. $150\sim170$ °C)等であるが工業的に重要なものはポリエチレン、ポリプロピレンあるいはこれらの混合物またはこれらのポリマー・アロイである。

・本発明の一般的な操作法の例を述べると、微粉体としてエアロジルシリカ(見掛け比重 0.05g/ml)とバルサ材の乾燥粉末(見掛け比重 0.0 lg/ml)との等量混合粉末 100gを用意する。この混合粉末に配合ローズ香料 150gに香料安定化材(トリクレシルホスフェート 2g + サリチル酸ペンジル 2g) 4gを溶解した溶液を機伴しながらふりかけて激しく混合して含浸粉末を作る。

一方モンタンロウ 5 0 g とホホバ油硬化油 4 0 g およびエチレン・酢酸ビニル 6 0 g とをフライバン上で 7 0 ℃に溶融して均一なエステル系ワックス液にしておき、これに上記の含浸粉末を投入して 7 0 ℃にて機拌して硬いペースト線物質にす

レット化される。このペレット化にはペレタイザーの使用もしくはこれと同等な操作が適用されるが、50℃以下では混練が非常に困難になるほか、この作業中にかえって機械的な液体ブリードが起るおそれがあるので50℃以上で行わねばならない。また170℃以上では混練は容易になるが香料の発散、分離が甚だしくなり、製品の品質も悪いものになる。従って混練温度は好ましくは60~160℃に保持されることが好ましい。

このようにして得られたペレットは次にポリオ レフィン系樹脂に2~40重量%添加して混錬成 型される。

ここにいうポリオレフィン系樹脂(融点もしくは軟化をmp. として示す)とはエチレンー α ーオレフィン共重合体(mp. 120 $\mathbb C$)、エチレン・塩化ビニル共重合体(mp. 100 $\mathbb C$)、ポリブタジエン(mp. 170 $\mathbb C$ 以下のもの)、ポリブチレン(mp. 126 $\mathbb C$)、ポリブロビレン(mp. 120 $\mathbb C$)、ポリプロビレン(mp. 120 $\mathbb C$)、複合ポリプロピレン(mp. 120 $\mathbb C$)、複合ポリプロピ

る。この硬いペースト様物質を小型押出機に入れ てペレット化する。

このペレットについて、前記の液体ブリードの 試験法(イ)・(ロ)または(ハ)のいずれかに よって液体ブリードが室温で起っていないことを 確認する。場合によってこのペレットを10 た数中に保存したのち、(イ)・(ロでは、10 たは(ハ)のいずれかによって再び試験全でも だは(ハ)のないことを確かめた方が安全であり、 もしだ平のブリードが観察されたならば、の ホホ値化油の使用量を増して液体ブリードが 室温で起っていないことを確認してやる必要がある。

このようにして調整されたペレット300gに 高圧重合法で作られたポリエチレンペレット(低 密度ポリエチレンLDPE、軟化温度84℃)2 700gと混合したのちペレタイザーに入れて1 10~120℃で混練して押出して線状に成型し たのち氷水で急冷し切断、乾燥して有香樹脂組成 物にする。このものはローズ造花の花弁用の原料 として優れたものであり、成型,着色すれば商品 価値の高いアートフラワーになる。

(実施例)

本発明者らは前記した一般的な操作法例をはじめ、本発明の方法に関して多数の実験を行ないを明の優秀性を明らかにしたのであるが、さららの内容を解説するため代表的の大路の内容を解説して示すことに対して不発明の方法は単に以下にする。とは当然である。 しゅう ことは当然である。

実施例1(比較例1を含む)

見掛け比重が 0. 15g/mlであるケイソウ土微粉体 50g および見掛け比重が 0. 05g/mlであるエアロジルシリカ微粉体 100g をよく混合しておき、これにトリクレシルホスファイト3g およびサリチル酸ベンジル2gを溶解したレモン皮油250gを機伴し乍ら徐々に添加して含浸粉末を作る。

保存容器として使用できる。またやや大型のレモン容器に成型すればレモンシャンプー乳液の容器としても有用である。

なお、比較例 1 として、上記の香料安定化材を 含まない場合について行なった結果、成型品のレ モン臭の変化がはげしく、日用品用としては不向 きであった。

実施例2~10(比較例2~10を含む)

見掛け比重が 0.05g/mlであるエアロジルシリカ微粉体 100g,見掛け比重が 0.1g/mlである軽質リン酸ケイ酸ジルコニウム微粉体 50g (粒度 0.5ミクロン以下),パルサ粉(300メッシュ以下の細粉)50gを充分混合しておき、これに表1に示す香料 200gにアセチルクエン酸トリエチル2g, tーブチルヒドロキシアニゾール1gおよびサリチル酸ベンジル1gを溶解した混合物をはげしく混練しながら添加して含浸粉末を作る。

一方、ホホバ油硬化油 5 0 g, ライスワックス 5 0 およびエチレン・酢酸ビニル・塩化ビニル共

一方、ホホバ油硬化油100gとカルナウバロウ50gとを70℃に加湿して溶解して均一なワックス液とし、これに上記の含浸粉末300gを投入して60~70℃で放しく混練して硬いペースト状物となした後、小型押出機に入れて厚さ1mmの板状に押出し冷却する。

ここに得られた板状物について液体ブリードが 室温で起っていないことを確認するため抜け物 を10mm角に切断して前記(ロ)の方法にはりり タノール中に浸渍して重量の減少率を型にたる これは次の工程に移をごしたの よいことを示す。それで設板状物100gを よいことを示す。それで数板状物100gを はポリエチレン(LDPE、比重0.918)5 00gと混合したのち小型ペーに成立 140~160℃で混練、押出して線 たのち水水で急冷し、切断後乾燥したと ンの香りの香物配組成物が得られた。

このペレットは黄色顔料で着色して、レモンの 形にロータリー・ブロー成型しその上部に液体の 住入・注出口ならびに口金を付ければレモン汁の

重合体 1 0 0 g (比重 1. 3, 引張強さ 4 1 5 kg / cd), 引張伸び 1 0 0 %, 曲げ弾性率 1 8. 5 0 0 kg / cd) を加温して機拌し相溶させたエステル系ワックスの温溶液 2 0 0 g を用意しておき、これに前記の含浸粉末を投入して 1 0 5 ~ 1 0 9 ℃において窒素気流中で混練したのちペレット化する。

次にこのペレットの一部を成型して前記(ハ)の方法により液体ブリードが実質的に起っていないことを確かめたのち、該ペレット100gを低密度ポリエチレン(LDPE、比重0. 92)1000gに加えて良く混合し、射出成型法によりガラスコップを置くためのコースター(径7cm、厚さ2mmの円形皿)に成型する。

このコースターの香気を成型直後、大気中で3 ケ月、水中で3ケ月、大気中で6ヶ月および水中で6ヶ月25℃で保存したのちその香気を試験したところ表1のとおりの結果がえられた。そしてこれらはいずれも日用品として充分使用しうることを認めた。

表 1%

実施 例 No.	香料	成型直後	大中3月	水で 5月後	大中 6 月	水中 で 分 後
2	天然ロー	0	0	0	0	Ó
3	ズ油 天然ジャ スミン油	©	0	0	0	0
4	天然オレ	Ö	·©	0	0	Δ
5	天然ヒノ	0	0	0	0	0
6	配合ラベ	0	0	0	Δ	Δ
7	ンダー油 配合スミ レ油	0	0	0	Δ	Δ
8	配合レモン油	0	0	0	Δ	Δ
9	配合ローズ油	.@	0	0	0.	0
10	ス個 配合ヒノ キ油	0	0	0	0	0

(※註; ◎は香気優秀, ○は香気良好, △は香気 やや変調, ×は香気が明確に変化, ××は完全に 変質)

この実施例2~10においてエアロジルシリカ 微粉体をシリカゲルの重質粉体に、リン酸ケイ酸 ジルコニウムの軽質粉体を重質のものにそれぞれ おきかえ、またバルサのかわりにチーク粉を用いて表」の場合と同様に試験した場合の結果は表 2

この板状物をカッターにて正方方体になるように 切断し角ペレット化する。

次にこのペレットを前記(イ)の方法にて液体ブリードが起っていないかどうかを確かめる。もし液体ブリードが起っているものがあればそのペレットは棄却し爾後の操作を行なわない。液体ブリードが起っていないペレット500gはポリエチレンペレット(LDPE50%+高密度ポリエチレンHDPE50%)1400gおよびポリプロピレンペレット200gと混合して窒素気流下において小型ペレタイザーを用いて一旦ペレット化した後、押出機を用いて厚さが0.1~0.2mmのシートに成型する。

このシートは径1mmの丸孔を多数設うけたポリエチレンテレフタレートフィルムとラミネートし適当な大きさに切断すれば机の上に敷く芳香を有するプラスチックスシートになる。微粉体と芳香性ならびにその保持月数との関係は表3のとおりである。

(比較例2~10) のとおりである。

表 2 ※

比較例 No.	成型 資後	大気中 で3ヶ 月後	水中で 3ヶ月 後	大気中 で6ヶ 月後	水中で 6ヶ月 後
2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9;	000000000	\(\times \)	\(\times \)	× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×	× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×

(※註:◎,○,△.×,××は表 l の場合と同じである。)

実施例11~22

見掛け比重が 0. 01~0. 5 g/mlである表 3 に示す微粉体 1 0 0 部に炭酸ジワーメトキシフェニル 2 g。 2.5-ジー t ーブチルハイドロキノン 1 g およびアジピン酸ジシクロヘキシル 1 gを溶解した白檀油 1 5 0 gを均一に含浸させた含浸粉末を表 4 に示すエステル系ワックスの加温融解物に添添してけしく混練してガラス板状に流透して冷却して厚さが 1. 5~2. 0 mmの板状物とする。

表 3

実施例Ma	微粉体(見掛け 比重g/ml)	芳香性※ (保持月)	備 考
11	ケイソウ土 (0.15)	良(16)	
1 2	有機ベントナイト (0.24)	良(15)	
1 3	エアロジルアル	優(25)	害施例23参
14	重質酸化チタン	可(1)	照れを比較
1 5	(0.4) 重質カオリン	可(1)	例目とするこれを比較
16	(0.5.) アセチレンブラ	優(21)	例12とする 実施例24参 照
17	ック (0.03) 軽質ナイロン粉	良(5)	J.M.
18	(0.2) 重質ナイロン粉	可(2)	これを比較
19	相材粉 (0.6)	良(10)	例13とする
2 0	(0.02) キピガラ粉	良(12)	
2 1	(0.01) 重質ケイ酸カル	可(1)	これを比較
2 2	シウム (0.5) セルローズ粉 、	良(6)	例14とする 実施例25参 照
	(0.3)		照

(※註:芳香性は片面だけをラミネートしたシートの小片をデジャーター内に吊し窒素がス気放を ゆるやかに流通させて窓際に1~25ヶ月間か置して、白檀の香りの良否、強弱ならびに着色具合を総合して判定した)

表 4

実施例 No.	エステル系 ワックス 名 称	1ステル系ワッタス 使用量(g)
1 1 1 2 1 3 1 4	カシュー実油+寮ロウロカカオがロウェース・カカナーのでは、	200 + 300 100 + 400 300 + 300 200 + 300
15	パーム油硬化油+還元ラノ リン 花玉ワックス+モノミリス	350 + 50 200 + 200
17	チン モンタンロウ+ホホバ油 <i>硬</i> 化油	200 + 300
18	パラゴム種子油+ホホバ油 硬化油	150 + 350
19	エチレン・酢酸ビニル共重 合体	550
20	エチレン・アクリレート・ 酢酸ビニル共重合体	600
2 1	エチレン・メタアクリレー ト・酢酸ビニル共重合体	600
2 2	ステアリン酸プチル+エチ レン・酢酸ビニル共重合体	200 + 300

実施例23~25

表3における実施例13,16および22にお いてペレット化されたものを、それぞれ名刺入れ ケースの金型を用いて名刺入れ用のプラスチック 函に射出成型した。この函に入れられた名刺は白 **榎臭に賦香され使用者に好感を与えた。しかし使**

有香性たとえば芳香性というような機能性能をも つけ加えられることから、商品価値を増大せしめ る。したがって本発明の産業界に寄与する所は大 きいものである。

特許出願人 株式会社 孔官堂

特開平4-13615 (8)

用上表5のような芳香性の差異があらわれ、この 差は微粉体成分ならびにエステル系ワックスの種 類によって影響されることが分った。

表 5

実施 例 No.	微粉体(見掛 け比重g/ml)	成型品の 外観	成型品の芳香性 (6ケ月後)
2 3	エアロジルア ルミナ(0,06)	9	優(僅かに酸臭
2 4	アセチレンブ	(E	優(酸臭なし)
2 5	ラック(0.03) セルローズ粉 (0.3)	良	良(やや酸臭あ り)

微粉体としてアセチレンブラックのようにそれ 自身で顔料としても作用するもの、あるいは濃色 に顔料着色された成型品は一般に光劣化性が小さ く、したがって香料の光酸化による香調の変化を かなり抑えることが見いだされた。

(発明の効果)

本発明によって得られた有香樹脂組成物は日用 品をはじめ工業用品、農業用品、スポーツ用品、 自動車用品、装飾用品等として各種の分野に利用 でき、これら各種製品の従来からの用途のほかに

手続補正書(自発)

平成3年5月2日

特許庁長官

1. 事件の表示

平成2年特許顯第116363号

2. 発明の名称

有香樹脂組成物の製造法

3. 補正をする者

特許出願人 事件との関係

大阪市福島区海老江2丁目8番32号

株式会社 孔官堂

代表者 增田 久弥

4. 代理人

毎604 京都市中京区烏丸通御池上る (Int. 07!

安藤 (6730) 弁理士

(9593) 弁理士 大門



5. 補正の対象

(1)明細書の「発明の詳細な説明」の簡

特別平4-13615 (9)

6. 補正の内容

(1)について:

明細書第10頁第1行目~第11頁第12行目 に「体の値を…イトウワック」とあるのを次の通 り訂正します。

「体の値をmp. として示す)を示すと、ライスワックス(mp. 70~80℃), 12-ヒドロキシステアリン酸エステル (mp. 50~60℃), パーム油 (mp. 40~50℃), 牛脂 (mp. 40~50℃), 時間 (mp. 40~50℃), 年間 (mp. 44~55℃), 解ロウ (mp. 42~52℃), 露ロウ (mp. 63~66℃), カルナウバロウ (mp. 63~66℃), カルナウバロウ (mp. 64~80℃), セラツクロウ (mp. 60℃), たシロウ (mp. 60~105℃), 無油硬化油 (mp. 40~60℃), 大豆油硬化油 (mp. 60℃以上), パー

ム油硬化油(mp. 51~56℃), ホホバ油硬化油(mp. 65~80℃), ヒマシ油硬化油(mp. 70~90℃), ナタネ油硬化油(mp. 57~60℃), ヒウチ硬化ロウ(mp. 50~60℃), 選元ラノリン(mp. 40~55℃), パルミチン酸ドデシル(mp. 41℃), モノミリスチン(mp. 50~70℃), モノステアリン(mp. 74. 4℃), 油脂系ワックス(たとえば、イトウワック」

以上